

**PAT-NO:** JP402014188A  
**DOCUMENT-  
IDENTIFIER:** JP 02014188 A  
**TITLE:** MANUFACTURE OF SUPPORT FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE  
**PUBN-DATE:** January 18, 1990

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
TAKAMIYA, SHUICHI	
TAKEUCHI, MAKOTO	
SAKAKI, HIROKAZU	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
FUJI PHOTO FILM CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP63164776**APPL-DATE:** July 1, 1988**INT-CL (IPC):** B41N003/00**US-CL-CURRENT:** 205/220, 205/324**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To manufacture a support for a lithographic printing plate which is prevented substantially from the occurrence of stain in a non-image part and has a high resistive force to printing, by a method wherein an anodized aluminum plate is treated in a water solution of alkali silicate and a water solution of IVb group metal salt in this sequence.

**CONSTITUTION:** As to an electrolyte for anodizing treatment of an aluminum plate, a sulphuric acid, a phosphoric acid, an oxalic acid, a chromic acid or a mixed acid thereof is used. The concentration of these acids is set within a range of 1 to 80wt.% of a solution, the temperature of the solution within a range of 5 to 70°C, a current density within a range of 5 to 60A/dm<sup>2</sup>, a voltage within a range of 1 to 100V and a time for electrolysis within a range of 10 seconds to 50 minutes. The amount of a film is preferably 0.1 to 10g/m<sup>2</sup>. As for alkali metal silicate for immersion treatment, lithium silicate, potassium silicate or the like is used and immersion is made for 0.5 to 120 seconds at a temperature of 15 to 80°C in a water solution containing said silicate of 1 to 15wt.%. Next, as for a IV B group metal salt for the next immersion treatment, titanium tetrachloride, a zirconium oxide, a hafnium oxide or the like is used solely or in combination, and the immersion is needs only to be made for 0.5 to 10 seconds at a temperature of 15 to 80°C in a water solution containing these substances of 0.01 to 10wt.%.

**COPYRIGHT:** (C)1990,JPO&Japio

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平2-14188

⑤Int. Cl. 5

B 41 N 3/00

識別記号

庁内整理番号

6920-2H

⑥公開 平成2年(1990)1月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑦発明の名称 平版印刷版用支持体の製造方法

⑧特 願 昭63-164776

⑨出 願 昭63(1988)7月1日

⑩発明者 高宮 周一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑪発明者 竹内 誠 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑫発明者 柳 博和 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑬出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

⑭代理人 弁理士 中村 稔 外5名

## 明細書

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は平版印刷版用支持体に関し、特に、陽極酸化したアルミニウム板を、アルカリ金属珪酸塩水溶液、第IVB族金属塩水溶液の順に処理することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

## (従来の技術)

平版印刷版の支持体材料は、一面又は両面に直接使用者によって、又はプレコーテッド印刷版のメーカーによって感光層が施される。この層は写真機械装置による原図の焼付像の製造を許す。印刷版からのこの焼付版の製造後に層支持体は爾後の印刷工程でインキを受理する画像部を有し、同時に爾後印刷工程で画像のない部分（非画像部）に平版印刷作業のための親水性の画像バックグラウンドが形成される。

従って、平版印刷版の製造で使用される層支持体に関しては、次の要件が要求される。すなわち  
a) 親水性非画像部を得るために、現像作業によっ

て支持体から感光層が容易に除去されなければならず、また(b)非画像部において露出された支持体は、水に対する高親和性を有しなければならない。つまり同支持体は著しく親水性であって、平版印刷用の間迅速かつ持続的に水を受理し、かつ脂性印刷インキに関して十分な反撥作用を發揮しなければならない。この種の層材料のために好適に使用される基礎材料としては、特にアルミニウムがある。

アルミニウムの表面は、通常ブラシグレイン法やボールグレイン法のごとき機械的な方法や、電解グレイン法のごとき電気化学的方法、あるいは両者を組み合せた方法などの粗面化処理に付され、その表面が梨地状にされたのち、さらに陽極酸化処理を経たのち所望により親水化処理が施されて平版印刷版用支持体とされ、この支持体上に感光層が設けられて感光性平版印刷版とされる。この感光性平版印刷版は、通常、像露光、現像、修正、ガム引き工程を施して平版印刷版とされ、これを印刷機に取り付けて印刷する。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明の目的は、非画像部の汚染が生じ難く、かつ高耐刷力を有する平版印刷版用支持体の製造方法を提供することにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者は上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、陽極酸化したアルミニウム板を、アルカリ珪酸塩水溶液、第IVB族金属塩水溶液の順に処理することにより上記の目的を達成できることを見い出し、本発明を完成するに至ったものである。

以下、本発明について順を追って詳しく説明する。

本発明において用いられるアルミニウム板はアルミニウムを主成分とする、純アルミニウムや微量の異原子を含むアルミニウム合金等の板状体である。この異原子には、珪素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどである。合金組成としては高々10重量%以下の含有率のものである。本発明に

上記親水化処理の例としては次の方法がある。米国特許第2,714,066号、同第3,131,461号及び同第3,280,734号又は同第3,902,734号には場合により陽極酸化されたアルミニウムを基材とする印刷版支持体材料を親水化する方法が記載されている。これらの方法の場合には支持体材料を電流なしに、又は電流を用いて珪酸ナトリウムの水溶液中で処理する。

米国特許第3,276,868号及び同第4,153,461号には、場合によっては陽極酸化されたアルミニウムを基材とする印刷版の支持体材料を親水化するために、ポリビニルホスホン酸、又はビニルホスホン酸、アクリル酸及び酢酸ビニルを基剤とするコポリマーを使用することが開示されている。しかしこれらの処理方法を使用して製造された印刷版も、非画像部の汚染が生じ難くかつ高耐刷力を有するというような、今日現場で使用される高性能印刷版に要求される要件を満足することはできなかった。

好適なアルミニウムは純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは、製造技術上製造が困難であるので、できるだけ異原子を含まないものがよい。又、上述した程度の含有率のアルミニウム合金であれば、本発明に適用しうる素材ということができる。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく従来公知、公用の素材のものを適宜利用することができる。本発明に用いられるアルミニウム板の厚さは、およそ0.1mm～0.5mm程度である。

アルミニウム板を陽極酸化するに先立ち、表面の圧延油を除去するための、例えば界面活性剤又はアルカリ性水溶液で処理する脱脂処理、及び砂目立て処理が所望により行なわれる。

砂目立て処理方法には、機械的に表面を粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法がある。機械的に表面を粗面化する方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法等と称せられる公知の方法を用いることができる。

また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により、行なう方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組合せた方法も利用することができる。

このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッティング処理及び中和処理される。これらの処理としては、特公昭51-33444号公報、同48-28123号公報、特開昭56-47041号公報等に記載されている方法が利用できる。さらに、その後電解粗面化処理をすることもできる。

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、磷酸、草酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられ、それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には

電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10秒～50分の範囲にあれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は0.1～10g/m<sup>2</sup>が好適であるが、より好ましくは1～6g/m<sup>2</sup>の範囲である。

上述の如き陽極酸化皮膜処理を施したアルミニウム板を、アルカリ金属珪酸塩水溶液で浸漬処理し、引き続ぎ第IVB族金属塩水溶液で浸漬処理することにより、本発明の平版印刷版用支持体が得られる。

本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、例えば珪酸リチウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウムを挙げることができる。これらのアルカリ金属珪酸塩水溶液による処理は、例えば特公昭48-9007号公報に記載された方法を用いることができるが、これらのアルカリ金属珪酸塩を0.5～30重量%、好ましくは1～15重量%含有する水溶液に、温度15～80℃で0.5～

120秒間浸漬することにより行なわれる。浸漬後に水洗、乾燥処理することもできる。

本発明に用いられる第IVB族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、水素化チタン、ふっ化チタンカリウム、しづう酸チタンカリウム、硫酸チタン、四よう化チタン、酸化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、水素化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウムなどを挙げることができ、これらを単独、若しくは2以上組み合わせて使用することができる。これらの第IVB族金属塩を0.01～10重量%を含有する水溶液に、温度15～80℃で0.5～120秒間浸漬処理すればよく、さらに、これらを溶解した水溶液中には、リン酸及びその塩、ホウ酸及びその塩、フッ酸及びその塩、しづう酸及びその塩を添加しても良い。

このようにして得られた平版印刷版用支持体の表面には、平版印刷版の感光層として従来より知られている感光層を設けて、感光性平版印刷版を

得ることができ、これを製版処理して得た平版印刷版は優れた性能を有している。

上記の感光層の組成物としては、露光の前後で現像液に対する溶解性、又は膨潤性が変化するものならばいかなるものも使用できる。以下その代表的なものについて説明する。

#### ④ジアゾ樹脂とバインダーとかうなる感光性組成物

ネガ作用型感光性ジアゾ化合物としては米国特許第2,063,631号及び同第2,667,415号の各明細書に開示されているジアゾニウム塩とアルドールやアセタールのような反応性カルボニル基を含有する有機縮合剤との反応生成物であるジフェニルアミン-p-ジアゾニウム塩とフォルムアルデヒドとの縮合生成物（所謂感光性ジアゾ樹脂）が好適に用いられる。この他の有用な縮合ジアゾ化合物は米国特許第3,679,419号、英國特許第1,312,925号、同1,312,926号の各明細書等に開示されている。これらの型の感光性ジアゾ化合物は、通常水溶性無機塩の型で得ら

れ、従って、水溶液から塗布することができる。又、これらの水溶性ジアゾ化合物を英國特許第1,230,985号明細書に開示された方法により1個又はそれ以上のフェノール性水酸基、スルホン酸基又はその両者を有する芳香族又は脂肪族化合物と反応させ、その反応生成物である実質的に水不溶性の感光性のジアゾ樹脂を使用することもできる。

また、特開昭56-121031号に記載されているようにヘキサフルオロ構成基又は、テトラフルオロ副酸塩との反応生成物として使用することもできる。

そのほか、英國特許第1,312,925号明細書に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。

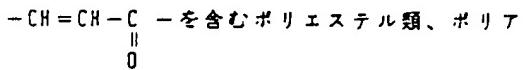
このようなジアゾ樹脂は、パンイダーと共に用いられる。好ましいパンイダーは酸価10~200を有する有機高分子重合体であり、具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸又はマレイン酸を必須の重合成分として含む共重合体、例えば、米国特許第4,123,276号

に記載されている様な2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル、アクリル酸又はメタクリル酸及び必要に応じて更に他の共重合しうるモノマーとの3元又は4元共重合体、特開昭53-120903号に記載されている様な末端がヒドロキシ基であり、かつジカルボン酸エステル残基を含む基でエステル化されたアクリル酸又はメタクリル酸、アクリル酸又はメタクリル酸、及び必要に応じて更に他の共重合しうるモノマーとの共重合体、特開昭54-98614号に記載されている様な芳香族性水酸基を末端に有する单量体(例えば、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドなど)、アクリル酸又はメタクリル酸、及び更に必要に応じて他の共重合可能なモノマーの少なくとも1つとの共重合体、特開昭56-4144号に記載されている様なアルキルアクリレート又はメタクリレート、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル、及び不

飽和カルボン酸よりなる共重合体が含まれる。また、酸性ポリビニルアルコール誘導体、酸性セルロース誘導体も有用である。

#### ⑤重合体の主鎖又は側鎖に $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$ 基を含む高分子化合物からなる組成物

重合体の主鎖又は側鎖に感光性基として



ミド類、ポリカーポネート類のような感光性重合体を主成分とするもの(例えば、米国特許第3,030,208号、同第3,707,373号及び同第3,453,237号の各明細書に記載されているような化合物)；シンナミリデンマロン酸等の(2-ブロベリデン)マロン酸化合物及び二官能性グリコール類から誘導される感光性ポリエステル類を主成分としたもの(例えば、米国特許第2,956,873号及び同第3,173,787号の各明細書に記載されているような感光性重合体)；ポリビニルアルコール、澱粉、セルロース及びその

類似物のような水酸基含有重合体のケイ皮酸エステル類(例えば、米国特許第2,690,966号、同第2,752,372号、同第2,732,301号等の各明細書に記載されているような感光性重合体)等が含まれる。これらの組成物中には他に増感剤、安定化剤、可塑剤、顔料や染料等を含ませることが出来る。

○活性光線の照射により重合反応を起す、いわゆる光重合性組成物。例えば、米国特許第2,760,863号及び同第3,050,023号明細書に記載の2個又はこれ以上の末端エチレン基を有する付加重合性不飽和化合物と光重合開始剤よりなる組成物がある。

上記活性光線の照射により二量化する化合物及び重合反応する化合物には、更にパンイダーとしての樹脂、増感剤、熱重合防止剤、色素、可塑剤などを含有させることができる。

#### ⑥電子写真感光層

電子写真感光層は、主として、光導電性化合物とパンイダーからなるが、感度向上、所望の

感光波長域を得る等の目的のために、必要に応じて、公知の顔料、染料、化学増感剤、その他の添加剤等を使用することが出来る。感光層は単層あるいは、電荷発生と電荷輸送の機能を分離した複数の層から構成することが出来る。平版印刷版は、公知の電子写真プロセスにより、感光層上にトナー画像を形成し、これをレジスト層として、非画像部をデコーティングすることにより得ることが出来る。例えば、特公昭37-17162号、同38-6961号、特開昭56-107246号、同60-254142号、特公昭59-36259号、同59-25217号、特開昭56-146145号、同62-194257号、同57-147656号、同58-100862号、同第57-161863号をはじめ多数の刊行物に記載されており、これらはいずれも好適に使用することが出来る。

感光層の膜厚は、 $0.1 - 3.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.5 - 1.0 \mu\text{m}$ で使用することが出来

る。

上記の如き感光性組成物は、通常、水、有機溶剤、又はこれらの混合物の溶液として、本発明による支持体上に塗布し、乾燥されて感光性平版印刷版が作成される。

感光性組成物の塗布量は、一般的には $0.1 - 5.0 \text{ g/m}^2$ が適当であり、 $0.5 - 3.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

かくして得られる感光性平版印刷版はカーボンアーケ灯、キセノン灯、水銀灯、タンクスランプ、メタルハライドランプなどの如き活性光源を含む光源により画像露光し、現像して平版印刷版が得られる。

#### [発明の効果]

本発明の構成、すなわち陽極酸化したアルミニウム板をアルカリ金属珪酸塩水溶液、第IV族金属塩水溶液の順で処理することにより、非画像部の汚染が生じ難く、かつ高耐刷力を有する平版印刷版用支持体を得ることができた。

#### [実施例]

以下、本発明を実施例を用いて、更に具体的に説明する。なお実施例中の「%」は、特に指定のない限り「重量%」を示すものとする。

#### (実施例1)

JIS 1050アルミニウムシートをパミースー懸濁液を研磨剤として、回転ナイロンブラシで表面を砂目立てた。このときの表面粗さ（中心線平均粗さ）は $0.5 \mu$ であった。水洗後、10%苛性ソーダ水溶液を70℃に温めた溶液中に浸漬して、アルミニウムの溶解量が $6 \text{ g/m}^2$ となるようにエッティングした。水洗後、30%硝酸水溶液に1分間浸漬して中和し、十分水洗した。その後に、0.7%硝酸水溶液中で、陽極時電圧13ボルト、陰極時電圧6ボルトの矩形波交番波形を用いて（特開昭52-77702号公報実施例に記載されている電源波形）20秒間電解粗面化を行い、20%硫酸の50℃溶液中に浸漬して表面を洗浄した後、水洗した。

さらに33℃の $7.0 \text{ g/l}$ 硫酸水溶液（A2イ

オン濃度 $7 \text{ g/l}$ ）中で陽極酸化皮膜重量が $3.0 \text{ g/m}^2$ となるように $1.0 \text{ A/dm}^2$ の電流密度の直流を用いて陽極酸化処理を施して水洗、乾燥後、このように処理された基板をケイ酸ソーダ2.5重量%水溶液中に10℃で30秒間浸漬して、その後水洗し70℃で10～15秒間乾燥した（基板(I)）。

基板(I)を下記組成(A)、(B)、若しくは(C)からなる水溶液中に温度50℃で30秒間浸漬して、それぞれ基板(II)、(III)、(IV)を作成した。

組成(A) オキシ塩化ジルコニウム 1重量% 水溶液

組成(B) フッ化チタンカリウム 1重量% 水溶液

組成(C) しお酸チタンカリウム 1重量% 水溶液

このようにして作成した基板(I)～(IV)に、下記組成物を乾燥後の塗布重量が $2.0 \text{ g/m}^2$ となるように感光層を設けた。

N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリロニトリル/メチルメタクリレート/メタクリル酸 (=1.5:1.0:3.0:3.8:7モル比) 共重合体 (平均分子量60000)	.....	5.0 g
--	-------	-------

と耐刷力を調べた結果を第1表に示した。

第1表の結果から本発明による支持体は本発明に係る後処理をしなかった比較例のものに比べて非画像部の汚れおよび耐刷力のいずれにおいても満足すべきものであることがわかる。

第1表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
基板	基板 (II)	基板 (III)	基板 (IV)	基板 (I)
非画像部 の汚染	優 良	優 良	優 良	悪
耐刷力	15万	15万	15万	15万

4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合物の六弗化磷酸塩	0.5 g
亜硫酸	0.05 g
ピクトリアピュアーブルーB O H (保土ヶ谷化学株社製)	0.1 g
2-メトキシエタノール	100 g

このようにして作られた感光性平版印刷版を、真空焼成中で、透明ネガティブフィルムを通して1mの距離から3KWのメタルハライドランプを用いて50秒間露光を行なったのち、下記組成の現像液で現像し、アラビアガム水溶液でガム引きして平版印刷版とし、常法に従って印刷した。

## 現像液

亜硫酸ナトリウム	5 g
ベンジルアルコール	30 g
炭酸ナトリウム	5 g
イソブロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム	12 g
純 水	1000 g

このときの非画像部の汚染（インキローラーでこすった時のインキの付着の程度を目視で判定）